

Ứng Dụng Chuẩn độ Oxy-Hóa khử

(The Young Vietnamese Chemistry Specialists)

Chất Oxy hóa mạnh-Kali Permanganat và Cerium(IV)

Ion permanganat và ion Cerium(IV) là những tác nhân oxy hóa rất mạnh, các bán phản ứng cho hai loại ion này được viết như sau:



Điện thế của chúng đã cho chúng ta thấy rằng sự khử của Cerium(IV) cho các dung dịch trong 1 M sulfuric axit. Nếu ion permanganat được hòa tan trong dung dịch 1 M axit perchloric và Axit nitric 1 M, thì điện thế sẽ lần lượt là 1.70 và 1.60 V. Các dung dịch của Ce (IV) trong perchloric axit và axit nitric đều không bền do đó việc ứng dụng của các dung dịch này rất hạn chế.

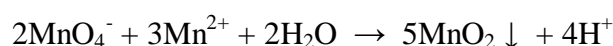
Bán phản ứng ở trên của ion permanganat chỉ xảy ra trong dung dịch axit có nồng độ từ 0.1 M trở lên. Trong các dung dịch axit yếu sản phẩm phản ứng có thể là Mn (III), Mn (IV), hoặc Mn (VI) tùy thuộc vào các điều kiện phản ứng.

Cho tất cả các mục đích thực nghiệm, tính oxy hóa mạnh của các dung dịch permanganat và Cerium(IV) có thể so sánh với nhau. Dung dịch Permanganat phân ly chậm trong môi trường axit sunfuric, trái lại dung dịch của Cerium(IV) không phân ly trong axit sunfuric. Do đó dung dịch permanganat trong một số trường hợp, chúng được dùng làm dung dịch chuẩn. Cerium(IV) trong axit sunfuric không oxy hóa được ion Clo và có thể dùng để chuẩn độ chất HCl của các chất phân tích. Ion permanganat không thể dùng với dung dịch axit HCl trừ khi có các tác nhân làm chậm sự oxy hóa của ion Clo, nếu không làm chậm sự oxy hóa của ion Clo thì sẽ dẫn đến hiện tượng tác nhân chuẩn sẽ bị phản ứng hết.

Mặc dù dung dịch Cerium(IV) có nhiều ưu điểm hơn dung dịch Permanganat, nhưng Permanganat lại được dùng phổ biến hơn. Một lý do mà tại sao dung dịch Permanganat lại được dùng nhiều hơn là vì màu của dung dịch Permanganat đủ bền để sử dụng như một chất chỉ thị trong các quá trình chuẩn độ. Màu của dung dịch Cerium(IV) là vàng cam, nhưng màu của nó không bền để đóng vai trò như một chất chỉ thị trong quá trình chuẩn độ. Một lý do khác nữa mà do đó dung dịch Permanganat lại được sử dụng phổ biến hơn Cerium(IV) là vấn đề giá cả. Giá của một lít dung dịch Permanganat 0.02M vào khoảng trên dưới mười nghìn đồng so với giá của dung dịch Cerium(IV) cùng nồng độ là hơn năm mươi nghìn đồng. Một thuận lợi khác là dung dịch Cerium(IV) thường có xu hướng hình thành kết tủa của các muối trong dung dịch có nồng độ nhỏ hơn 0.1 M trong các môi trường axit mạnh.

Như đã đề cập ở trên, một lợi điểm của Kali permanganat là màu tím đậm của nó mà có thể đóng vai trò chất chỉ thị trong các quá trình chuẩn độ. Chỉ 0.01 ml dung dịch Kali Permanganat trong 100 ml nước là chúng ta có thể quan sát được màu của nó. Nếu dung dịch permanganat quá loãng, thì diphenylamin sunphonic axit hoặc phức Phenatrolin Fe(II) có thể được thêm vào để làm sắc nét điểm cuối.

Điểm cuối của permanganat không bền bởi vì lượng dư ion permanganat sẽ phản ứng chậm với Mangan(II) có nồng độ tương đối cao xuất hiện ở điểm cuối của quá trình chuẩn độ.



Hằng số cân bằng cho phản ứng này là 10^{47} . Điều này xác định rằng nồng độ cân bằng của ion Permanganat là rất nhỏ ngay cả trong môi trường có tính axit cao. Tốc độ phản ứng tương đối chậm và điểm cuối nhạt dần trong khoảng thời gian 30 giây.

Dung dịch Cerium(IV) như đã đề cập ở trên, màu vàng cam, nhưng màu không đủ mạnh để làm vai trò như một chỉ thị. Chỉ thị phổ biến nhất dùng cho Cerium(IV) là phức Fe(II) của 1,10 phenntrolin hoặc các dẫn xuất thế của nó.

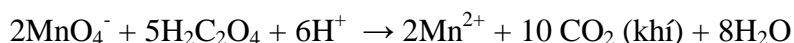
Các dung dịch aquo của permanganat thì không hoàn toàn bền bởi vì ion permanganat có xu hướng oxy hóa nước hình thành Mangan dioxit.



Mặc dù hằng số cân bằng cho phản ứng này cho biết rằng sự hình thành Mangan dioxit là hiển nhiên khi chuẩn độ một cách đúng phương pháp, dung dịch sẽ bền bởi vì phản ứng phân ly xảy ra rất chậm. Phản ứng phân ly được xúc tác bằng ánh sáng, nhiệt độ, axit, bazơ, Mangan(II) và Mangan dioxit. Mangan dioxit thậm chí có thể tìm thấy trong dung dịch Kali Permanganat tinh khiết nhất. Loại bỏ Mangan dioxit bằng phương pháp lọc, trước khi tiến hành chuẩn độ sẽ cải thiện được tính ổn định của dung dịch. Giấy lọc không thể dùng để lọc Mangan dioxit vì ion permanganat sẽ phản ứng với giấy lọc tạo ra thêm Mangan dioxit. Các dung dịch chứa lượng dư chất chuẩn Permanganat không bao giờ được đun nóng bởi vì, như đã nói ở trên, chúng sẽ phân hủy bằng việc oxy hóa nước.

Các chất chuẩn cơ bản

Natri Oxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7$) được dùng tương đối phổ biến để chuẩn độ các dung dịch permanganat và Cerium(IV). Trong dung dịch axit, ion oxalat bị chuyển sang axit không phân ly.



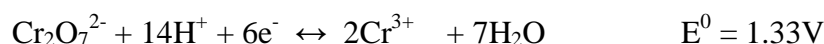
Cùng một sản phẩm oxy hóa sẽ được tạo ra khi oxalat phản ứng với permanganat và Cerium(IV).

Phản ứng giữa ion permanganat và axit oxalic rất phức tạp và quá trình phản ứng xảy ra chậm, trừ khi có sự hiện diện của Mangan (II). Khi mà nồng độ của Mangan(II) tăng lên, quá trình phản ứng sẽ nhanh dần lên do kết quả của hiện tượng tự xúc tác.

Điều này đã được quan sát khi các dung dịch của natri oxalat được chuẩn độ ở 60°C và 90°C , lượng ion permanganat mất đi khoảng 0.1-0.4% nhỏ hơn so với lý thuyết. Sự chênh lệch này có thể do sự oxy hóa không khí của axit oxalic. Trong suốt quá trình chuẩn độ như thế này, sau khi permanganat phản ứng hết, dung dịch được đun nóng lên 60° và tiến hành chuẩn độ cho đến khi có màu hồng ở điểm cuối xuất hiện và có thể quan sát được trong khoảng thời gian 30 giây. Hầu hết các mục đích, chuẩn độ trực tiếp, axit oxalic nóng sẽ thu được kết quả cao hơn (khoảng 0.2-0.3%). Nếu như sự chính xác cao hơn được đặt ra thì chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch nóng của một phân chất chuẩn cơ bản có thể được theo sau bằng sự chuẩn độ của hai hay ba phần nữa không được đun nóng cho đến khi chuẩn độ hết mẫu cần chuẩn độ.

Kali Dicromat

Ion cromat bị khử đến ion Crom(III) có màu xanh lục.

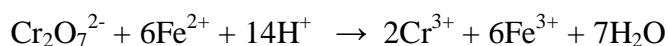


Chuẩn độ Dicromat thường được thực hiện trong các dung dịch có nồng độ khoảng 1M với sự có mặt của axit hydrochloric hay axit sunfuric. Trong các dung dịch này, điện thế hình thức cho bán phản ứng là từ 1.0 đến 1.1 V.

Các dung dịch Kali dicromat tương đối bền và có thể đun nóng mà không bị phân ly. Các tác nhân chuẩn cơ bản có bán trên thị trường của các mặt hàng hóa chất tại Việt Nam, một số thuốc thử chuyên biệt khác được nhập về từ nước ngoài mà chủ yếu là sản phẩm được sản xuất tại Trung Quốc và Đức, rất ít các sản phẩm được nhập vào Việt Nam từ U.K và USA. So với Permanganat và Cerium(IV) thì Kali Dicromat có một số nhược điểm là nó nằm ở thế điện cực thấp hơn và phản ứng xảy ra chậm khi tương tác với một số thuốc thử.

Đối với hầu hết các mục đích phân tích thì thuốc thử ưu việt thường là Kali Dicromat đạt yêu cầu và cho phép việc chuẩn bị trực tiếp các dung dịch mẫu. Chất rắn được làm khô ở 150-200⁰ C trước khi đem đi cân. Màu vàng của dung dịch dicromat không đủ nhạy cảm để phát hiện điểm cuối. Diphenylamin sulfonic axit là một chỉ thị tuyệt vời cho các quá trình chuẩn độ với dicromat. Dạng oxy hóa của chỉ thị có màu tía, và dạng khử thì về cơ bản là không màu. Do đó trong phép chuẩn độ trực tiếp màu quan sát được sẽ chuyển từ màu xanh lục của ion Crom(III) sang màu tía.

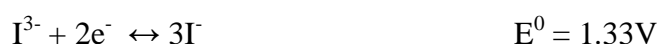
Yếu tố cơ bản của việc sử dụng dicromat cho việc chuẩn độ thế tích của Fe(II).



Phản ứng của dicromat với ion Fe(II) đã được sử dụng rộng rãi cho việc xác định gián tiếp một số tác nhân oxy hóa đa dạng. Trong những ứng dụng này một lượng dư đo được của dung dịch Fe(II) được thêm vào một dung dịch mang tính axit của chất phân tích. Lượng dư Fe(II) sau đó được chuẩn độ ngược với chất chuẩn kali dicromat. Chuẩn dung dịch Fe(II) bằng việc chuẩn độ với dicromat được thực hiện đồng thời với quá trình phân tích bởi vì các dung dịch của Fe(II) có xu hướng bị oxy hóa bởi không khí. Phương pháp này đã được ứng dụng cho việc xác định các ion nitrat, clorat, permanganat, và dicromat, cũng như đối với các peroxit hữu cơ và nhiều tác nhân oxy hóa khác.

Iot

Một số dung dịch của Iot là các tác nhân oxy hóa yếu mà chúng được dùng để xác định các tác nhân khử mạnh.



Các dung dịch chuẩn Iot có ứng dụng tương đối hạn chế so với các chất oxy hóa khác, chúng ta phải nên xét các đặc tính của nó vì thế điện cực của cặp I³⁻/I⁻ thấp hơn. Thế điện cực thấp là một điều rất thuận lợi bởi vì nó phổ biến một mức độ chọn lựa cho phép có thể xác định các tác nhân khử mạnh với sự có mặt của một số tác nhân khử yếu. Một thuận lợi quan trọng nữa của Iot đó là dễ chuẩn bị dung dịch chuẩn, tính nhạy cảm và chỉ thị hoàn nguyên cho các quá trình chuẩn độ. Dung dịch Iot mặc dù là thiếu tính ổn định và phải chuẩn lại thường xuyên.

Iot không phải là chất dễ hòa tan trong nước (~0.001M). Để có các dung dịch có nồng độ thích hợp dùng được cho phân tích, iot sẽ được hòa tan trong một lượng KI có nồng độ vừa phải. Iot dễ hòa tan hơn trong môi trường như thế này.



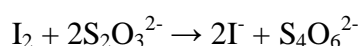
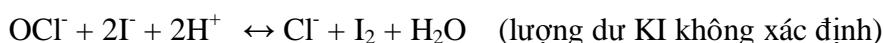
Iot hòa tan chậm trong các dung dịch kali iodua, đặc biệt nếu nồng độ của iodua thấp. Để có dung dịch đồng ly, iot luôn được hòa tan trong một lượng nhỏ dung dịch kali iodua có nồng độ cao.

Hòa tan iot trong dung dịch kali iodua phải tiến hành chậm và tỉ mỉ, không được pha loãng hỗn hợp cho đến khi tinh thể iot cuối cùng tan hết, nếu không thì phân tử lượng của dung dịch loãng sẽ dần tăng lên theo thời gian. Để loại bỏ yếu tố bất lợi này bằng cách lọc dung dịch trước khi tiến hành chuẩn. Sự oxy hóa không khí của iot có thể gây ra sự thay đổi phân tử lượng của dung dịch iot.



Sự oxy hóa không khí tăng lên khi có mặt của axit, ánh sáng và nhiệt độ.

Dung dịch có thể được chuẩn độ ngược bằng natri thiosunfat hoặc bari thosunfat monohydrat.



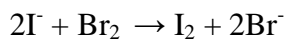
Kali Bromat

Chất chuẩn cơ sở kali bromat có thể được dùng để chuẩn bị trực tiếp các dung dịch chuẩn có tính ổn định cao. Chuẩn độ trực tiếp với kali bromat là tương đối hiếm. Thay vào đó kali bromat được dùng khá phổ biến như là một nguồn của brom. Trong phương pháp này, lượng kali bromua không xác định được thêm vào dung dịch mang tính axit của chất phân tích. Việc thêm một thể tích xác định của chất chuẩn kali bromat dẫn đến việc sinh ra một hàm lượng brom hợp thức.



Việc phát sinh Brom một cách gián tiếp đã khắc phục được tính không ổn định của dung dịch chuẩn Brom.

Chất chuẩn kali bromat được dùng chủ yếu để xác định các hợp chất hữu cơ phản ứng được với brom. Rất ít các phản ứng loại này xảy ra đủ nhanh để cho phép chuẩn độ trực tiếp. Thay vào đó một lượng dư xác định của chất chuẩn bromat được thêm vào dung dịch chứa mẫu cộng với một lượng dư KI. Sau khi axit hóa, hỗn hợp được cho phản ứng cho đến khi có sự xuất hiện của brom như là một dấu hiệu để kết thúc quá trình chuẩn độ. Để xác định lượng brom dư, lượng dư Ki không xác định được đưa vào để chuyển lượng brom dư sang iot:



Lượng iot giải phóng được chuẩn với chất chuẩn natri thiosunfat. Đối với việc xác định các hợp chất hữu cơ, brom được đưa vào một phân tử hữu cơ bằng các phản thế hoặc phản ứng cộng.